Assoziationen, Dipolmomente und Löslichkeiten stickstoffhaltiger Fünfringe

Von der Technischen Hochschule zu Breslau
zur Erlangung des Grades eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte
DISSERTATION

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Joachim Datow
aus Thorn

Berichterstatter: Prof. Dr. Walter Hückel
Mitberichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Suhrmann

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juni 1939

Breslau 1939

*45372

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

G l i e d e r u n g :

	Seite
Einführung	1
Beschreibung der Versuche	3
Auswertung	18
Zusammenfassung	24
Tabellen	26

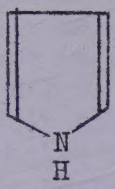
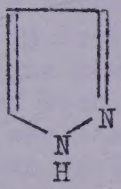
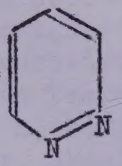
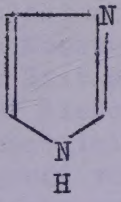
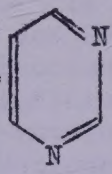
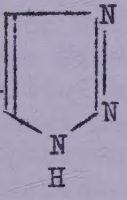
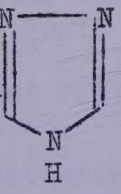
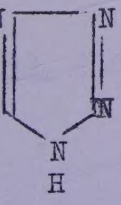
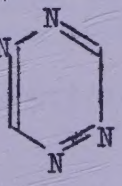
Eine Anzahl stickstoffhaltiger Fünfringe, die man mit zwei Doppelbindungen schreiben kann, ähneln in ihrem chemischen Verhalten mehr oder weniger dem Benzol[1]. In ihren physikalischen Eigenschaften weichen sie stark davon ab. Verglichen mit den stickstoffhaltigen Sechsringen[2] von aromatischem Charakter zeigen sie im allgemeinen höhere Schmelz- und Siedepunkte.

Betrachten wir die Reihe der Fünfringe, so finden wir beträchtliche Unterschiede zwischen den einzelnen Isomeren. Auf die Verschiedenheit von Pyrazol und Imidazol weist H ü c k e l in seinem Buch "Theoretische Grundlagen der organischen Chemie" hin[3].

Dieses eigentümliche Verhalten deutet auf verschieden starke Anziehungskräfte zwischen den im Gitter oder in der Schmelze vorhandenen Molekülen hin. Diese Kräfte zeigen sich in solchem Falle meist auch in verdünnter Lösung und rufen Assoziationen hervor, wie man sie z.B. bei Aethylalkohol in benzolischer Lösung beobachtet. In engem, wenn auch nicht immer durchsichtigem Zusammenhang damit stehen die Löslichkeit und das Diplomент. Im Folgenden werden diese Eigenschaften an den stickstoffhaltigen Fünfringen untersucht und aus den Messungen Schlüsse auf das Verhalten der Moleküle in Lösungen gezogen.

---

1) Hückel, Theoretische Grundlagen, I, S. 388,2.Aufl.
2) Hückel, Organische Chemie, S.426, 1.Aufl.
3) Hückel, Theoretische Grundlagen,II,S.129, 2.Aufl.

Stoff	Formel	Schmp.	Sdp.	Stoff	Formel	Schmp.	Sdp.
Benzol		6°	80°				
Pyrrol		-	131°	Pyridin		-38°	116°
Pyra=zol		70°	187°	Pyrida=zin		-80°	208°
Imida=zol		90°	255°	Pyrimi=din		21°	124°
1,2,3-Triazol		23°	204°		unbekannt		
1,3,4-Triazol		121°	260°		unbekannt		
Tetra=zol		156°	zer-setz-lich	Tetra-zin		99°	flüch-tig

Stoff	Formel	Schmp.	Sdp.	Stoff	Formel	Schmp.	Sdp.
Benzol		5°	80°				
Pyrrol		–	131°	Pyridin		-30°	116°
Imidazol		70°	257°	Pyridazin		-80°	208°
1,2,3-Triazol		90°	255°	Pyrimidin		21°	124°
1,2,4-Triazol		23°	204°			unbekannt	
Tetrazol		121°	260°			unbekannt	
Pyrazin		47°	115°	Tetrazin		99°	Zers.

Beschreibung der Versuche.

Im Folgenden werden zunächst die Messmethoden besprochen, anschließend die Einzelmessungen.

Molgewichtsbestimmungen.

Die Molgewichtsbestimmungen nach der Gefrier - methode wurden im Beckmann'schen Gerät mit magnetischem Rührer und dem in hundertstel Grade geteilten Thermometer ausgeführt.

Die Molgewichtsbestimmung nach der Siedemetho - de wurde im großen Siedegerät von S w i e t o s - l a w s k i [1] vorgenommen. Dieser Sieder bedeutet gegenüber allen älteren Apparaten einen wesentlichen Fortschritt und kann sehr empfohlen werden. Sein Prinzip besteht darin, daß das Flüssigkeitsdampfgemisch im Kreislauf am Thermometer vorbeiströmt. Überhitzungen kommen hier nicht vor. Die Temperatur des Dampfes kann, wenn die Flüssigkeit nicht spritzt, an einem zweiten, dem Dampfthermometer, abgelesen werden. Man erhält so einen Hinweis auf die Flüchtigkeit des gelösten Stoffes mit dem Dampf des Lösungsmittels. - Eine Messung zieht sich mehrere Stunden hin. In dieser Zeit ändert sich meist der Luftdruck, und damit der Siedepunkt. Um den dadurch entstehenden Fehler auszugleichen, lief bei jeder Messung das Mikrosiedegerät von R i e c h e [2] parallel. Der Sieder von Rieche arbeitet nach demselben Grundsatz, wie das Gerät von Swietoslawski. Aber während Swietoslawski für eine Messung etwa 5 g Substanz und 250 ccm Lösungsmittel braucht, kommt Rieche mit 100 mg und 4 ccm aus. Das Gerät von Rieche liefert für reine Flüssigkeiten tadellos beständige Siedepunkte. Für Molgewichtsbestimmungen ist aber das Gerät von Swietoslawski vorzuziehen, da der Sieder von Rieche zu kleine Werte liefert und noch der Verbesserung be - darf.

Der Fehler beträgt bei dem Gerät von Swietos-

---

1) Swietoslawski, Ztschr.physikal.Chem.130,287(1927)
" , Ebulliometry,Krakau 1936,Differentialsieder S.6.

2) B. 59, 2181(1926),Hersteller Siebert u.Kühn.

lawski etwa 5%. Konzentrationen unter

$$f_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = 0{,}01$$

liefern unzuverlässige Werte. Das Sieden wurde während des Versuches nicht unterbrochen und die Pastillen durch den Kühler zugegeben. Rauhe Glasperlen dienten als Siedeerleichterer; sie wurden einmalig vor dem Versuch zugesetzt.

Die Berechnung der Ergebnisse erfolgte nach der Formel:

$$M = \frac{E \cdot g \cdot 1000}{G \cdot \Delta t}$$

E = Konstante
g = Substanzeinwage
G = Einwage an Lösungsmittel
Δt= Gefrier- oder Siedepunktänderung

	Konstanten	
	Gefrierkonstante	Siedekonstante
Benzol	5	2,61
Cyclohexan	20	
Dioxan	4,66[1]	3,13[2]
Naphtalin	6,9	
Wasser	1,85	

Messung des Dipolmomentes.

Die Bestimmung des Dipolmomentes erfolgte durch Messung der Dielektrizitätskonstanten in verdünnter Lösung. Die genaue theoretische Ableitung der Formel findet man bei D e b y e [3] und K.L. W o l f [4]. Hier soll auf die Theorie nur soweit eingegangen werden, als zum Verstehen des nachfolgenden Rechenschemas notwendig ist.

Jedes Molekül erleidet im elektrischen Feld eine Polarisation P. Diese wird ausgedrückt durch die

---

1) Hess, B. 63, 533 (1930).
2) Herz u. Lorentz, Ztschr. physikal. Chem. 140, 406 (1929).
3) Debye, Polare Molekeln, Hirzel, Leipzig 1929.
4) K.L. Wolf, Dielektrische Polarisation.

Formel

1) $P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d}$

ε = Dielektrizitätskonstante
d = Dichte
M = Molgewicht

Diese Polarisation kann sich aus zwei Hauptteilen zusammensetzen:

a) Der Elektronenpolarisation P_E [1)]

= Verschiebung der Elektronen im elektrischen Feld, fast temperaturunabhängig.

b) Der Orientierungspolarisation

= Ausrichtung der Dipolmoleküle im elektrischen Feld, temperaturabhängig.

Die Elektronenpolarisation ist gleich der Molrefraktion extrapoliert auf unendlich lange Wellen. Formel von L o r e n t z - L o r e n z.

$$P_E = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

n = Brechung
M = Molekulargewicht
d = Dichte

In erster Annäherung wurde für n einfach n_D oder n_{He} eingesetzt. Ziehe ich P_E von P ab, so erhalte ich den Anteil der Dipol-Polariation und kann nach der Formel

$$M = 0{,}0127 \cdot 10^{-18} \cdot \sqrt{(P-P_E)T}$$

das Moment berechnen.

Diese Betrachtung gilt streng nur für Gase, weil sich in Flüssigkeiten und festen Körpern die Dipole gegenseitig beeinflussen. Sie gilt aber auch für verdünnte Lösungen, weil in diesen der gelöste Stoff in Einzelmoleküle aufgeteilt ist, und der Einfluß des Lösungsmittels auf das Einzelmolekül in den meisten Fällen in erster Annäherung vernachlässigt werden kann.

Man löst den Stoff mit unbekanntem Dipolmoment in einem dipolfreien Lösungsmittel, z.B. Benzol, des-

---

1) Atompolaritaion Ultrarotglied kann hier vernachlässigt werden.

sen Polarisation bekannt ist. Jetzt mißt man die Dielektrizitätskonstante ε und die Dichte d der Lösung und kann das Moment folgendermaßen berechnen:

Für M muß man in Formel 1 das mittlere Molgewicht von Lösungsmittel und Gelöstem einsetzen. Dazu dient folgende Gleichung:

M_1 = Molgewicht des Lösungsmittels

a = Einwage an Lösungsmittel

M_2 = Molgewicht des Gelösten

b = Einwage des Gelösten

$$n_1 = \frac{a}{M_1} \qquad n_2 = \frac{b}{M_2}$$

= Molzahl des Lösungsmittels = Molzahl des Gelösten

$$f_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \qquad f_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

$f_1 + f_2$ = immer gleich 1

Die ergänzte Formel 1 heißt dann:

1a) $P_{gesamt} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M_1 f_1 + M_2 f_2}{d}$

2) Jetzt wird der vom Lösungsmittel herrührende Anteil der Polarisation $P_1 f_1$ errechnet. P_1 findet man in Tabellen. Es empfiehlt sich aber stets eine Kontrollmessung mit reinem Lösungsmittel auszuführen, und den dabei gefundenen Wert für P_1 einzusetzen. (P_1 = Polarisation des Lösungsmittels).

3) Zieht man diesen Anteil von P gesamt ab, so erhält man die vom Gelösten herrührende Polarisation.

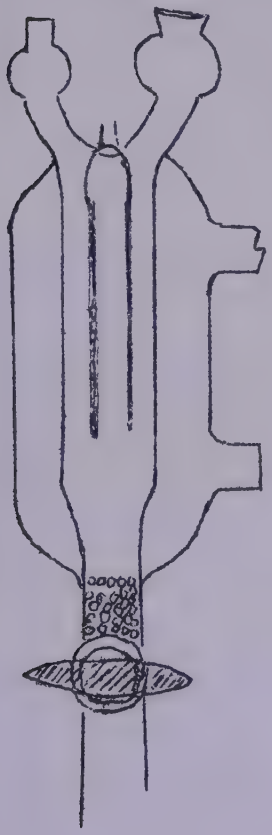
$P_2 f_2 = P_{gesamt} - P_1 f_1$

P_2 = Polarisation des Gelösten

4) $P_2 = \frac{P_2 f_2}{f_2}$

5) Kennt man jetzt noch die Molrefraktion des Gelösten, so kan man das Dipolmoment berechnen.

Zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten wurde das Dielkometer von H a a r d t und Co., Düsseldorf, benutzt, das sich gut bewährte. Das Gerät arbeitet nach der Überlagerungsmethode.



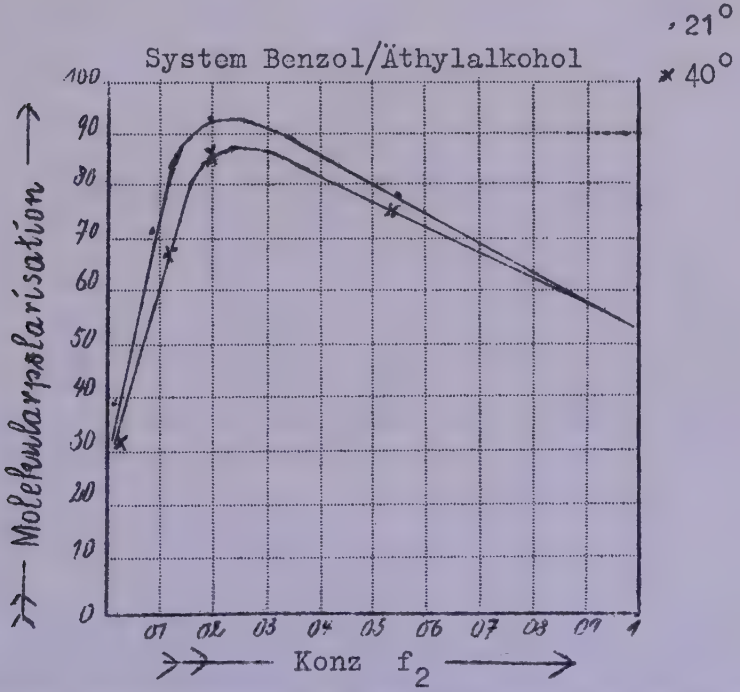
Einen Nachteil weisen die Zellen von Haardt u. Co. auf, arbeitet man über Zimmertemperatur mit einer bei 20° übersättigten Lösung, so scheidet sich in dem nicht geheizten Ablaufrohr der Zelle der gelöste Stoff aus. Es tritt eine immer weiter gehende Verdünnung der Lösung ein. Dieser Fehler läßt sich leicht beheben, wenn man den verjüngten Teil der Zelle mit feinen Glasperlen füllt. Die konstante Temperatur in der Zelle wurde mit Hilfe eines H ö p p l e r'schen Ultrathermostaten aufrechterhalten.

Um in der Messung und Berechnung der dielektrischen Polarisation eine gewisse Sicherheit zu erlangen, wurde das System Benzol-Aethylalkohol nachgemessen. Die Versuche wurden bei 21° und 40° ausgeführt.

	Einwage Benzol	Einwage Alkohol	21	40	d_{21}	d_{40}
1)	reines Benzol	-	2,3	2,25	0,878	0,857
2)	41,980	0,4014	2,35	2,30	0,876	0,855
3)	41,524	2,5981	2,75	2,65	0,869	0,854
4)	37,096	5,5008	3,8	3,5	0,863	0,844
5)	25,913	17,3241	10,9	9,0	0,8378	0,8196
6)	-	reiner Alkohol	27,0	24,0	0,7889	0,774

Auswertung[1)]

	Konzentration	$P_{12}^{21^\circ}$	$P_2^{21^\circ}$	$P_{12}^{40^\circ}$	$P_2^{40^\circ}$
1)	$f_1 = 1$	26,87	0	26,79	0
2)	0,9673	27,31	38,8	27,25	32,0
3)	0,9042	31,07	70,6	30,63	67,0
4)	0,7992	40,05	92,8	38,59	85,7
5)	0,4591	54,95	78,7	53,90	76,8
6)	0	52,33	52,33	52,65	52,65



1) Index 1 bezieht sich bei allen Messungen auf das nichtpolare Lösungsmittel.

Die erhaltenen Meßpunkte stehen in guter Übereinstimmung mit den von D e b y e angeführten Kurven. Der starke Abfall bei kleiner Konzentration dürfte auch richtig sein. Er ist offenbar sehr temperaturabhängig.

Das Moment des Naphtalins.

W i l l i a m s und O g g [1] hatten für Naphtalin in Hexan und Schwefelkohlenstoff ein kleines Moment gefunden und zwar im Hexan

$\mu \cdot 10^{18} = 0{,}72$, in Schwefelkohlenstoff

$\mu \cdot 10^{18} = 0{,}69$. Dies erschien theoretisch sehr unwahrscheinlich. P a r t s [2] wies für die Lösung in Benzol das Moment Null nach. Diese Zahlen wurden nachgeprüft um sicher zu sein, daß man Naphtalin als dipolfreies Lösungsmittel benutzen kann.

Williams und Ogg			Parts		eigene Messung	
f_2	P_2	$\mu\, 10^{18}$	f_2	P_2	f_2	P_2
– 55 in C_6H_{14}		0,72	0,0503	44,65	0,0448	43,99
– 54 in CS_2		0,69	0,0783	44,38	0,0596	45,15

$P_E = 44{,}37$ [3]

Naphtalin in Benzol (Eigene Messung)

t	f_2	$d_4^{20^\circ}$	ε	P_{12}	P_2
20°	0,04478	0,8819	2,3	27,33	43,99
20°	0,05959	0,8907	2,31	27,65	45,15

Aus der eigenen Messung ergab sich ebenfalls das Moment Null.

---

1) Williams u. Ogg, Journ. Chem. Soc. Am. 50, 94 (1928).
2) Parts, Ztschr. physikal. Chem. B. 10, 264 (1930).
3) Auwers u. Frühling, A. 422, 202 (1921).

P y r r o l .

Bestimmung des Dipolmomentes.

Merck'sches Pyrrol wurde im Wasserstoff-Strom destilliert. Der zwischen 126° und 128° übergehende Anteil wurde für die Messungen verwandt. Er war vollkommen klar und farblos und zeigte dieselbe Brechung, wie sie schon A u w e r s [1] gemessen hatte.

Auwers			eigene Messung	
$d_4^{20°}$	$n_{He}^{20°}$	M_D	$n_{He}^{21°}$	M_{He}
0,956	1,506	20,81	1,5078	20,8

Dipolmessung.

t	Pyrrol	Benzol	f_2	d_{20}	ε	P_2	$\mu.10^{18}$
20°	1,1245	45,52	0,028	0,876	2,44	124,2	2,21
20°	1,663	42,5	0,0345	0,878	2,5	106	2,0
23°	3,057	42,33	0,0775	0,88	2,63	89	1,8
22,2°	5,343	38,56	0,139	0,885	2,93	82	1,72

Infolge der Unreinheit und leichten Zersetz = lichkeit des Pyrrols können diese Werte nicht den Anspruch auf Genauigkeit machen, wie dies bei rei = nen Substanzen möglich wäre. Das Moment wird nach den Messungen mit steigender Konzentration kleiner, was auf Zusammenlagerung zu Quadrupeln hindeutet. In verdünnter Lösung ist das Moment des Pyrrols dem des Pyridins[2] $2{,}11 \cdot 10^{-18}$ gleich. Das Molgewicht wurde im Siedegerät von R i e c h e in Benzol be= stimmt und zwar in den ersten beiden Lösungen.

Molgewichtsbestimmung, Pyrrol in Benzol.

$f_2 = 0{,}028 \quad \Delta t = 0{,}563 \quad M = 114$

$f_2 = 0{,}043 \quad \Delta t = 0{,}833 \quad M = 123$

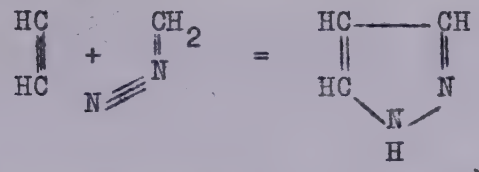
Die erhaltenen Werte stellen nur Anhaltspunkte dar.

---

1) Auwers und Kohlhaas, A. 437, 38 (1924).
2) Lange, Ztschr. Physik, 33, 169 (1925).

Messungen an Pyrazol.

Pyrazol wurde nach P e c h m a n n [1] aus Acetylen und Diazomethan hergestellt.



Das Diazomethan wurde nach A r n d t [2] gewonnen. Die Kondensation selbst nimmt man in einem Ballon vor. Eine besondere Kühlung ist nicht erforderlich[3]. Das so erhaltene Pyrazol, das schon recht rein ist, wird aus Aether umkristallisiert und im Vakuum sublimiert. Schm. 70°.

Pyrazol in Benzol. Gefrierpunktsmessung.
(Tabelle 1a bis 1c.)

Schon B u c h n e r [4] hatte das Molgewicht von Pyrazol in Benzol bestimmt und folgende Werte gefunden:

f_2	M_2	
0,001695	79	Wie aus der Kurve hervorgeht,
0,00401	95	stimmen diese Werte mit den
0,00569	102	eigenen gut überein.

Pyrazol in Cyclohexan (Gefrierpunksmessung)
(Tabellen 2a und 2b)

In Cyclohexan zeigt Pyrazol eine viel weitergehende Assoziation als in Benzol; deren Messung ist aber durch die geringe Löslichkeit bei etwa 0,3 Mol /1000 g ein Ende gesetzt.

Pyrazol in Wasser (Gefrierpunktsmessung)
(Tabellen 3a und 3b)

In Wasser zeigt Pyrazol das einfache Molekulargewicht selbst bei höheren Konzentrationen. Bei Kon=

---

1) Pechmann, B. 31, 2950 (1898).
2) Arndt, Ztschr. angew. Chem. 1930, 444.
3) Nähere Beschreibung s. Diplomarbeit D a t o w .
4) Buchner, B. 22, 846 (1889).

zentrationen unter 0,3 Mol/1000 g ergeben sich kleinere Molekurlargewichte als 68. Die Ursache liegt vielleicht bei der sehr kleinen Gefrierkonstanten des Wassers.

Messungen am geschmolzenen Pyrazol.

Am geschmolzenen Pyrazol wurden zunächst Brechung und Dichte gemessen. Die Werte stimmten mit den von A u w e r s [1] gefundenen überein.

Pyrazol	t	d_4^t	n_{He}^t	M_D	
	99,8°	1,0012	1,47027	18,97	Messung von Auwers.
	99,8°	1,0025	1,46652	18,82	
Pyrazol	99,0°	1,004	1,46755	18,82	eigene Messung

P_0 wurde zu 18,82 angesetzt. Weitere Werte für die Brechung und Dichte Tabellen 4a und 4b.

Pyrazol geschmolzen (Dipolmessung) (Tabelle 5a und 5b)

Die Dipolmessung an geschmolzenem Pyrazol ergab bei 70° $\mu = 1{,}44 \cdot 10^{-18}$, bei 90° $\mu = 1{,}474 \cdot 10^{-18}$. Das Moment steigt mit der Temperatur etwas an.

Infolge der gegenseitigen Beeinflussung der Dipole kann das in der Schmelze gemessene Moment niemals dem wirklichen Moment des einzelnen Moleküls entsprechen. Es wurden daher auch wieder Messungen in benzolischer Lösung ausgeführt.

Pyrazol in Benzol (Dipolmessung)

t	Pyrazol	Benzol	f_2	d	ε	P_2	$\mu \cdot 10^{18}$
20°	1,4902	16,870	0,09197	0,8908	2,55	63,82	1,458
50°	"	"	"	0,8605	2,55	70,67	1,644
70°	"	"	"	0,8398	2,54	58,16	1,794
50°	5,262	24,44	0,1981	0,876	3,02	69,26	1,6
70°	"	"	"	0,856	3,01	72,7	1,73
50°	8,233	17,60	0,3492	0,898	4,21	73,57	1,69
70°	"	"	"	0,878	4,15	75,18	1,765

---

1) Auwers u. Kohlhaas, A. 437, 48 (1924).

Es zeigt sich bei diesen Messungen eine sehr deutliche Abhängigkeit des Momentes von der Temperatur, während die Konzentration offenbar in diesem Falle keine wesentliche Rolle spielt.

Pyrazol in Dioxan (Dipolmessung)

t	Pyrazol	Dioxan	f_2	d	ε	P_2	$\mu \cdot 10^{18}$
20°	1,9472	20,459	0,1096	1,038	3,2	120,4	2,191

Das Moment ist größer als in benzolischer Lösung und gleicht dem Moment des Pyrrols und Pyridins.

Messungen an Imidazol.

Imidazol wurde nach der Vorschrift von F a r g h e r und P y m a n n[1]) hergestellt. Dinitroweinsäure wurde mit Ammoniak und Formaldehyd zu Imidazoldicarbonsäure kondensiert und diese unter Decarboxylierung destilliert. Das so erhaltene Imidazol wurde zweimal im Vakuum fraktioniert, aus Benzol umkristallisiert und im Vakuum sublimiert. Das Imidazol ist dann schmelzpunktrein (90°). Es empfiehlt sich die Vorschrift von F a r g h e r und P y m a n n genau innezuhalten, wenn man eine gute Ausbeute erhalten will. Die Verfasser gaben für Imidazoldicarbonsäure eine Ausbeute von 60% an; erreicht wurden etwa 40%. Die Decarboxylierung geht tatsächlich fast quantitativ.

Imidazol in Benzol (Siedepunktmessung)
(Tabellen 6a und 6b)

Die Messung ergab ein starkes Ansteigen des Molgewichtes mit der Konzentration. Benzol siedet sehr ruhig, so daß die Messung keine besonderen Schwierigkeiten bereitete. Das verwandte Benzol war das reinste von M e r c k . Eine Destillation über Phosphorpentoxyd ist zwecklos, einerseits weil das Mercksche Benzol sehr rein ist und andererseits werden kleine Mengen Wasser im Kühler abgeschieden und sind als feiner Ring sichtbar. Selbst wenn man 0,01 g Wasser in Form von wassergetränkten Siedescherben zusetzt, ist dies ohne Einfluss auf den Siedepunkt. Größere Wassermengen (0,03 g) bewirken Siedepunktserniedrigung um etwa 0,01°.

---

1) Fargher und Pymann, Journ.Amer.Soc. 115, 227 (1919).

Imidazol in Naphtalin (Gefrierpunktsmessung)
(Tabelle 6c und 6d)

Die Assoziation ist nicht mehr so stark wie in Benzol, aber noch recht beträchtlich. Das Naphtalin stammte von Merck (reinst) und war über Natrium destilliert worden, Schmp. 79,9°.

Imidazol in Dioxan (Gefrierpunktsmessung)
(Tabellen 7a und 7b)

Die erhaltenen Werte liegen denen der vorigen Messung nahe. Das verwandte Dioxan stammte von Haardt u. Co. (Exluan 06); es war sehr rein, Schmp. 11,53°.

Imidazol in Dioxan (Siedepunktsmessung)
Tabellen 8a und 8b)

Dioxan siedet leicht stossweise. Es hat dies zwar auf das Flüssigkeitsthermometer keinen wesentlichen Einfluß, wohl aber auf das Dampfthermometer. Beim Stossen spritzt Flüssigkeit daran und die dort gemessene Temperatur läßt keinerlei Schlüsse auf die Flüchtigkeit des gelösten Stoffes zu. Die gefundenen Molgewichte liegen bedeutend niedriger als bei der Gefrierpunktsmessung.

Imidazol in Wasser (Gefrierpunktsmessung)
Tabellen 9a und 9b)

In Wasser findet man das einfache Molekulargewicht. Die Schwankungen bei kleinen Konzentrationen sind auf die niedrige Konstante des Wassers zurückzuführen.

Imidazol geschmolzen (Brechung)
(Tabelle 10)

Die Brechung des Imidazols wurde von A u w e r s und E r n s t[1] gemessen. Die eigenen Werte stehen mit dieser Messung in Übereinstimmung. Es zeigt sich, daß die Molrefraktionen von Pyrazol und Imidazol gleich sind.

Pyrazol 18,82 Imidazol 18,755

Dipolmessungen an Imidazol.
(Tabellen 11, 12, 13).

Die Dipolmessungen an Imidazol ergaben in ver-

1) Auwers u. Waltraut Ernst, Ztschr. Physikal. Chem. 122, 248 (1926).

schiedenen Lösungsmitteln ungewöhnlich hohe Momente. Die Abhängigkeit von der Temperatur und Konzentration erwies sich wiederum als gering; die Abhängigkeit vom Lösungsmittel dagegen als wesentlich.

Messungen an 4(5) Methylimidazol.

Das verblüffend hohe Moment des Imidazols veranlaßte eine Messung am Methylimidazol. Das reine (Reinigung durch Vakuumsublimation) Methylimidazol ist wenig Wasser anziehend und läßt sich gut zur Messung anwenden, da seine Löslichkeit größer ist als die von Imidazol.

Methylimidazol geschmolzen (Brechung)
(Tabelle 14)

Die Brechung ist schon von A u w e r s und Waltraut E r n s t[1] gemessen worden und steht in Übereinstimmung mit den eigenen Werten. Da sich Methylimidazol ohne Schwierigkeiten unterkühlen läßt, kann man auch unterhalb des Schmelzpunktes messen.

4(5) Methylimidazol in Benzol(Dipolmessung)
(Tabelle 15)

Die Messung ergibt für Methylimidazol fast dasselbe Moment wie für Imidazol. Zum Vergleich muß man die Messungen bei gleichen Temperaturen und Konzentrationen heranzuziehen.

4(5) Methylimidazol in Dioxan(Dipolmessung)
(Tabelle 16)

In diesem Lösungsmittel zeigt sich ebenso wie bei Imidazol ein kleineres Moment als im Benzol, wenn auch der Rückgang nicht ganz so stark ist.

4(5) Methylimidazol in Tetrachlorkohlenstoff
(Dipolmessung) (Tabelle 17)

Während sich Imidazol weder in Schwefelkohlenstoff noch in Tetrachlorkohlenstoff in ausreichender Menge löst um eine Dipolmessung auszuführen ist dies bei Methylimidazol in Tetrachlorkohlenstoff möglich. Die Lösung ist allerdings nur kurze Zeit haltbar; in der Kälte etwa 3 Tage, in der Wärme nur Sekunden. Es scheidet sich dann eine Schmiere ab, die sich

---

1) Auwers u. Waltraut Ernst, Ztschr. Physikal. Chem. 122, 248 (1926).

schlecht in Benzol oder Aceton löst, dagegen glatt in Wasser. Die wässrige Lösung reagiert alkalisch und gibt mit Silbernitrat eine weisse Fällung. Zur näheren Untersuchung wurde die Schmiere mit Wasser aufgenommen und die Lösung eingedampft. Der Rückstand ergab der Vakuumsublimation unterworfen, ein sehr wasseranziehendes Methylimidazol, das durch sein Pikrat festgestellt wurde. Es handelt sich demnach wahrscheinlich um ausgeschiedenes Methylimidazol, vielleicht in lockrer Bindung mit Tetrachlorkohlenstoff. Es dürfte sich zunächst eine submikroskopische Scheinlösung bilden, aus der unter Teilchenvergrößerung das Methylimidazol ausfällt. Das gemessene Moment ist etwas kleiner als in Benzol.

Messungen am 1·3·4-Triazol.

Das Triazol wurde nach P e l l i z z a r i [1] aus Formamid und Hydrazin-hydrochlorid dargestellt. Man braucht nur beide Stoffe miteinander zu erhitzen um Triazol zu erhalten. Es wird aus dem Reaktionsgemisch herausdestilliert. Das Destillat kristallisiert man aus Aceton um. Die endgültige Reinigung erfolgt durch Vakuumsublimation, Schmp. 121°.

Da 1·3·4-Triazol in Benzol wenig löslich ist, wurde die Dipolmessung in Dioxan ausgeführt. Zunächst aber mußte die noch unbekannte Molrefraktion des Triazols ermittelt werden. Wegen des hohen Schmelzpunktes wurde diese Messung in Lösung vorgenommen. Als Lösungsmittel dienten Chinolin und Wasser. Die Berechnung geschah unter der Voraussetzung, daß sich die Brechungen von Lösungsmittel und Gelöstem addieren (Molrefraktion des Triazols, Tabelle 18a und 18b). Der Gang der Auswertung ist hier der gleiche, wie bei der Errechnung der Polarisation aus der Dielektrizitätskonstanten und der Dichte.

1·3·4-Triazol in Dioxan (Dipolmessung)
(Tabelle 19)

Eine deutliche Abhängigkeit von Konzentration oder Temperatur ist aus den Werten nicht herauszulesen.

---

1) Pellizzari, B. 27 (IV) R 801 (1984). Gazz.Chim. Ital. 24, II, 222 (1894).

1·3·4-Triazol in Dioxan (Siedeversuch)
(Tabelle 20)

Das Molekulargewicht steigt nur sehr wenig über 1 n hinaus. Die Assoziation ist noch etwas schwächer als bei Imidazol in Dioxan (Siedeversuch). Dieser Versuch wurde im Gerät von R i e c h e ausgeführt und ist nur als Übersichtsmessung zu werten.

Leitfähigkeitsmessungen
(Übersichtsversuche)

Diese Untersuchungen wurden durch die Beobachtung angeregt, daß sich Imidazol und Methylimidazol nicht im geschmolzenen Zustand im Dielkometer messen ließen. Dies deutete auf eine hohe Leitfähigkeit hin. Die erhaltenen Zahlen bestätigten diese Vermutung.

Stoff	Spez.Leitfähigkeit	t
Pyrazol	$2{,}39 \cdot 10^{-5}$	95°
"	$2{,}77 \cdot 10^{-5}$	"
4,5-Methyl-imidazol	$4{,}6 \cdot 10^{-4}$	"
"	$5{,}1 \cdot 10^{-4}$	"
Imidazol	$1{,}675 \cdot 10^{-3}$	"
"	$1{,}597 \cdot 10^{-3}$	"
"	$1{,}559 \cdot 10^{-3}$	"

Das Meßgerät bestand aus
1) der Meßzelle mit Wassermantel und Platinelektroden
2) der Wheatestone'schen Brücke
3) dem Induktorium als Stromquelle
4) dem Fernhörer als Nullinstrument.

Löslichkeitsmessungen.
(Tabellen 21 bis 25).

Für die Löslichkeitsmessungen wurde ein Gerät benutzt, das einem B e c k m a n n'schen Gefrierpunkt-Apparat ähnelte. Seine Maße waren aber kleiner. Das innere Rohr faßte etwa 20 ccm. Das Thermometer hatte 1/10 Grad-Einteilung, der Platinrührer wurde mit der Hand bedient.

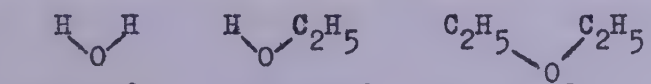
Zur Messung wurde eine bestimmte Menge Lösungs = mittel eingewogen, darauf folgte die Zugabe dew zu lö= senden Stoffes in Pastillenform. Die Temperatur wurde so hoch gehalten, daß sich beim Rühren alles löste. Nach völliger Auflösung wurde eingekühlt, bis sich feinkristallines Imidazol oder Pyrazol ausschied.Jetzt wurde unter sorgfältigem Rühren langsam wieder bis zur völligen Lösung erwärmt. Die Temperatur , bei der sich die letzten Kristalle lösten, wurden als Sättigungs= temperatur angenommen. Die Versuche ließen sich mit dem gleichen Ergebnisse wiederholen, wie die Kontroll= messungen ergaben.

Auffällig ist die Steilheit der Löslichkeitskurven. Offenbar tritt bei höherer Temperatur (60-80°) voll= ständige Mischbarkeit ein. Für Imidazol in Wasser trifft dies schon bei Zimmertemperatur zu.

Auswertung.

Im Folgenden soll versucht werden, den Zusammen= hang zwischen dem chemischen Bau und den gemessenen physikalischen Eigenschaften der Fünfringe zu finden.

Blicken wir noch einmal auf die eingangs gegebene Tabelle, so bemerken wir an den Fünfringen sowohl ge= genüber dem Benzol als auch gegenüber den stickstoff= haltigen Sechsringen einen grundsätzlichen Unter = schied. Die Fünfringe besitzen alle ein bewegliches Wasserstoffatom am Stickstoff. Bei Benzol und den Sechsringen ist dies nicht der Fall. Der aromatische Charakter ist in dieser Hinsicht bei den Sechsringen stärker entwickelt. Bedenkt man daß ein bewegliches Wasserstoffatom meistens der Grund für Assoziationen ist, so wird ohne weiteres begreiflich, warum Schmelz= und Siedepunkte bei den Fünfringen höher liegen, als bei den Sechsringen[1] -- man vergleiche damit das Ver= halten von Wasser, Alkohol und Diaethylaether.



Sdp.100° Sdp. 78° Sdp. 35°

Wasser besitz 2 bewegliche H-Atome, die Wasser= stoffbindungen zu den Nachbarmolekülen bilden können. Starke Assoziation, hoher Siedepunkt. Alkohol besitzt

---

1) Ausnahme Siedepunkt von Pyrazol und Pyridazin.

als monoalkyliertes Wasser nur noch ein bewegliches H-Atom. Die Assoziation ist geringer und der Siede = punkt niedriger. Aether ist dialkyliertes Wasser und hat nicht mehr die Fähigkeit Bindungen mit den Nach = barmolekülen einzugehen. Beim Übergang der Aethermole= küle aus der Flüssigkeit in den Dampfzustand brauchen keine Wasserstoffbindungen gesprengt zu werden. Die Verdampfungswärme ist daher kleiner und der Siedepunkt niedriger als bei Alkohol.

Die gemessenen Molgewichte bestätigen, daß die Fünfringe tatsächlich assoziiert sind. Die Kurven[1] verlaufen für Imidazol nahezu gradlinig. Dies Verhal = ten entspricht der Assoziation von Aethylakohol. Der Größenordnung nach betrachtet ist aber die Zusammen= lagerung der Moleküle viel bedeutender als bei Alko= hol. Alkohol zeigt nach M e i s e n h e i m e r [2] in Benzol bei 0,6 Mol/1000 g das zweifache Molgewicht (Gefrierpunktsmessung). Nach der Siedemethode findet man bei Imidazol in Benzol bei der gleichen Konzentra= tion etwa das 5-fache Molekulargewicht. Imidazol ist in Benzol nicht genügend löslich um eine Molgewichts= bestimmung nach der Gefrierpunktsmethode durchführen zu können. Dagegen ist solch eine Messung bei 4(5)-Methylimidazol möglich und von S i m m e r s b a c h[3] ausgeführt worden. Es ergab sich für Methylimidazol in Benzol bei 0,6 Mol/1000 g das 20-fache Molekularge= wicht. Derartig hohe Assoziationen dürften ziemlich ohne Beispiel dastehen.

Benutzt man an Stelle von Benzol Naphtalin als Lösungsmittel für Imidazol so ist die Assoziation schwächer. Noch stärker entassoziierend wirkt Dioxan und zwar schon bei seinem Schmelzpunkt. Wahrscheinlich besteht die Möglichkeit zur Bildung von Wasserstoff= bindungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem. Theore= tisch könnte Dioxan Solvate geben, die aus einem Mole= kül Dioxan und zwei Molekülen Imidazol bestehen. Dies ist nicht der Fall, die Kurve geht über das 3-fache Molekulargewicht hinaus. Der Zusammenhang zwischen der

---

1) vgl.die eingangs eingeheftete Übersichtstabelle und die am Schluß eingefügten Molgewichtskurven.
2) Meisenheimer, A. 482, 130 (1930).
3) E.Simmersbach, Diplom-Arbeit,T.H.Breslau

nach klassischen Methoden bestimmten Assoziation und dem Dipolmoment ist bei den stickstoffhaltigen Fünfringen von aromatischem Charakter weniger übersichtlich als bei den Alkoholen und den Ketonen. Betrachten wir die Erscheinungen in einem Lösungsmittel, so finden wir, daß sich die Assoziation mit der Konzentration stark ändert, das Moment dagegen sehr wenig.

Imidazol in Benzol.

Vergleich von Assoziation und Moment.

Konzentration f_2	Molekulargewicht	t	$\mu \cdot 10^{18}$	t
0	68			
0,0234	215	78°	6,16	70°
0,0350	280	78°	6,15	70°
	Imidazol in Dioxan.			
0,0289	132	12°	4,95	20°
0,0430	164	12°	4,935	20°

Man sieht also, daß bei Imidazol in Benzol einer Aenderung der Assoziation um 23% keine Steigerung des Momentes gegenübersteht. Auch bei Imidazol in Dioxan findet man bei einer Vergrößerung des Molekulargewichtes um 20% keine wesentliche Änderung des Momentes. Sehr deutlich wird diese Erscheinung bei einem Vergleich der Assoziation und des Momentes bei verschiedenen Temperaturen. Setzen wir die Assoziation des Imidazols in Dioxan bei 20° etwa der beim Schmelzpunkt (12°) gleich und die Assoziation bei 90° etwa der beim Siedepunkt 101°, so finden wir, daß einer Änderung der Assoziation von 36% eine Änderung des Momentes um nur 7% gegenübersteht.

Imidazol in Dioxan.

Konzentration f_2	Molgewicht	t	$\mu \cdot 10^{18}$	t
0,043	165	12°	4,94	20°
"	106	101°	4,66	90°

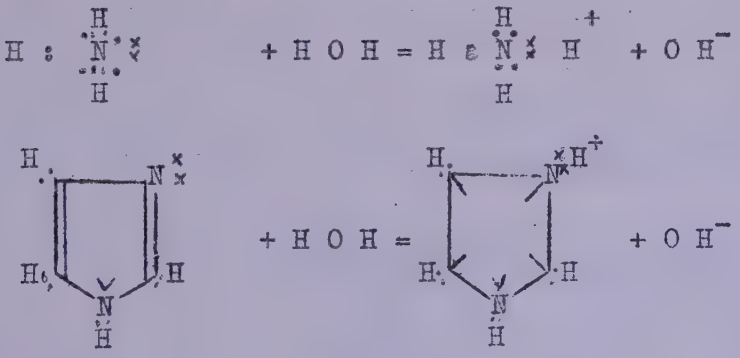
Eine deutliche Abhängigkeit dagegen zeigt die Größe des Momentes vom Lösungsmittel. In Benzol findet man für Imidazol das größte Moment, im Naphtalin ein klei-

neres und im Dioxan ist es noch kleiner. Ganz entsprechend verhält sich Methylimidazol.

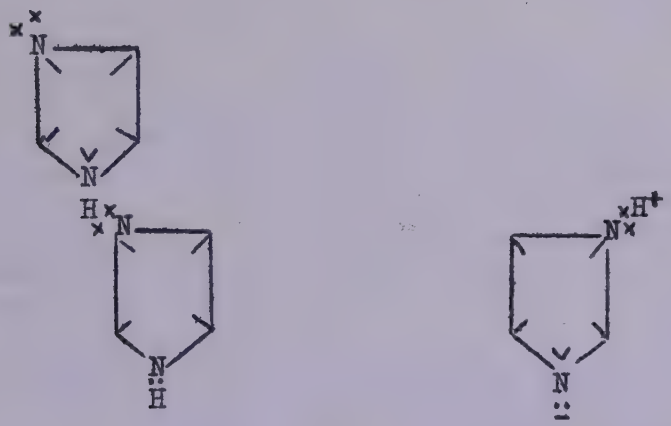
	$\mu \cdot 10^{18}$	t
Imidazol in Benzol	6,2	50°
" " Naphtalin	5,7	97°
" " Dioxan	4,8	50°
Methylimidazol in Benzol	6,3	20°
" in Tetrachlorkohlenstoff	5,8	18°
" in Dioxan	5,1	20°

Vergleicht man damit die Assoziation in den genannten Lösungsmitteln (siehe Kurven), so findet man, daß sie in der gleichen Reihenfolge abnimmt, wie das Moment. Trotzdem dürfte es nicht angebracht sein, die verschiedenen Größen des Momentes auf die unterschiedliche Assoziation in den Lösungsmitteln zurückzuführen. Vielmehr gelangen jeweils Komplexe von Lösungsmittel und Imidazol zur Messung, in denen das Einzelmolekül des Imidazols eine gewisse Selbständigkeit bewahrt hat, sodaß die Assoziation bei steigender Konzentration auf das Moment keinen wesentlichen Einfluß ausübt.

Vom Wesen des einzelnen Imidazolmoleküls kann man sich folgende Vorstellung machen: Imidazol wirkt als Protonenfänger und Geber. In wässriger Lösung verhält es sich wie Ammoniak und reagiert alkalisch. Es ist durchaus verständlich, daß man in wässriger Lösung das einfache Molekulargewicht findet.



In Benzol oder Naphtalin kann das Molekül Imidazol ein Proton nur einem anderen Molekül Imidazol wegnehmen. Es braucht das Proton nicht vollständig von dem anderen Molekül entfernt zu werden, vielleicht wird es nur von der Elektronenwolke des Stickstoffs angezogen und somit das ganze zweite Molekül festgehalten. (Wasserstoffbindung). Es gibt dies eine Erklärung für die Assoziation.



Imidazol + Imidazol polarer Charakter

Wie wir vom Nitrobenzol wissen, ist es in Cyclohexan assoziiert. Der Grund dafür kann nur in dem polaren Wesen des Moleküls gesucht werden. Die Bildung einer Wasserstoffbindung ist nicht denkbar. Auch bei Imidazol kann man diese Möglichkeit zur Deutung der Assoziation heranziehen. Der polare Charakter läßt sich durch Wanderung des Wasserstoffions an den anderen Stickstoff erklären.

Ein wesentlich anderes Verhalten als das Imidazol zeigt das isomere Pyrazol. Das Moment ist bedeutend kleiner, wie aus der nachstehenden Tabelle hervorgeht.

	Konzentration f_2	t	$\mu \cdot 10^{18}$
Pyrazol in Benzol	0,09197	20°	1,458
	"	50°	1,644
	0,1981	50°	1,6
	0,3492	50°	1,69
	Schmelze	70°	1,44
Pyrazol in Dioxan	0,1096	20°	2,191

Die Abhängigkeit von der Konzentration ist ebenso wie bei Imidazol sehr gering. Man beachte daß hier bei Pyrazol der gemessene Konzentrationsbereich viel größer ist, als bei Imidazol.--Während Imidazol in benzolischer Lösung bei f_2 > 0,1 infolge zu großer Leitfähigkeit nicht mehr auf sein dielektrisches Verhalten hin untersucht werden konnte, wurde bei Pyrazol sogar die Schmelze gemessen. Es ist auffällig,daß das Moment des Pyrazols in Dioxan größer ist als in Pyrazol. Eine Erklärung kann dafür zunächst nicht abgegeben werden, weil die Untersuchung der Assoziation in diesem Lösungsmittel noch aussteht. Die Assoziation in Benzol ergibt keine gerade Linie,sondern eine Kurve, die etwa dem dreifachen Molekulargewicht zustrebt. In Cyclohexan ist die Assoziation des Pyrazols bedeutend stärker als in Benzol. Dies entspricht der allgemeinen Erfahrung. Ein Vergleich mit Imidazol ist in diesem Fall nicht möglich, da sich Imidazol in Cyclohexan nicht genügend löst.

Aufschlußreich ist ein Vergleich der Löslichkeiten von Pyrazol und Imidazol. Im Wasser sind beide gut löslich, aber Imidazol leichter als Pyrazol. In Benzol und Cyclohexan ist umgekehrt Pyrazol besser löslich.

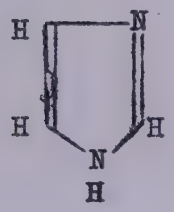
Betrachtet man einmal Moment, Assoziation und Löslichkeit im Zusammenhang (bei einem Stoff),so kommt man auf Grund der beschriebenen Messungen zu folgendem Ergebnis[1]. Es gehören zusammen:
1)Großes Moment, hohe Assoziation, geringe Löslichkeit, bedeutende Steigerung der Löslichkeit durch geringe Temperaturerhöhung. Keine Möglichkeit zur Bildung von Wasserstoff-Bindungen mit dem Lösungsmittel.
2)Kleineres Moment,kleinere Assoziation[2], größere Löslichkeit,geringerer Einfluß der Temperatur auf die Löslichkeit,Möglichkeit zur Bildung von Wasserstoff-Bindungen mit dem Lösungsmittel.

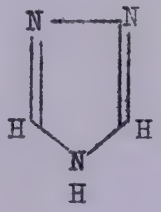
Man kann erwarten,daß die Einführung eines neuen Stickstoffatoms in den Kern der Fünfringe jeweils eine Erhöhung von Schmelz-und Siedepunkt bedeutet. Diese Regel trifft zu,wenn man die Reihe Cyclo=

---

1)Ähnliche Betrachtungen siehe Meisenheimer u.Dorner, A.482, 130 (1930).
2)Bedenke das einfache Molekulargewicht von Pyrazol und Imidazol in Wasser.

pentadien (Sdp.41°), Pyrrol, Pyrazol, 1·2·3-Triazol und Tetrazol betrachtet[1]. Zwei Stoffe fallen heraus, Imidazol und 1·3·4-Triazol. Beide zeigen in ihrem Bau eine Besonderheit, die der Grund für ihr abweichendes Verhalten sein dürfte. Der Stickstoff, der den Wasserstoff trägt, sitzt zwischen 2 Kohlenstoffatomen, ausserdem befinden sich am Kern noch 1- bezw. 2 weitere Stickstoffatome. Daher war für 1·3·4-Triazol ähnlich wie für Imidazol ein hohes Moment und eine starke Assoziation zu erwarten.





1·3·4-Triazol in Dioxan (Dipolmessung)

t	Konzentrationen				f_2
	0,0147	0,02413	0,0493	0,04952	0,08584
20°	$\mu \cdot 10^{+18}$ = 3,16	3,28	3,24		
50°					3,16
96°				3,42	

Das Moment ist in der Tat verhältnismäßig hoch. Ob die Voraussagen vollends zutreffen, kann man natürlich erst sagen, wenn auch das Moment von 1·2·3-Triazol gemessen worden ist und die Assoziationen bekannt sind.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wurden Dipolmomente, Assoziationen und Löslichkeiten an heterocyclischen Fünfringen in verschiedenen Lösungsmitteln gemessen. Es zeigte sich, daß besonders Imidazol und 4(5)Methylimidazol durch hohe Momente und Assoziationen ausgezeichnet sind. Ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen dem Dipolmoment und der mit steigender Konzen-

---

1) Ausnahme Schmp. von 1·2·3-Triazol.

tration anwachsenden Assoziation konnte nicht festgestellt werden. Es wurde versucht, die physikalischen Eigenschaften untereinander und mit der chemischen Konstitution in Einklang zu bringen. Das bewegliche Wasserstoffatom wurde als Träger besonderer Eigenschaften der Fünfringe erkannt. - Es wurde gefunden, daß 4(5)Methylimidazol in Tetrachlorkohlenstoff Lösungen bildet, aus denen es bei längerem Stehen oder schneller in der Wärme ausfällt. - Das Imidazol zeichnet sich gegenüber Pyrazol durch höhere Leitfähigkeit in geschmolzenem und gelöstem Zustande aus. Die Leitfähigkeit des geschmolzenen Imidazols gleicht der von n/100 KCl-Lösung. - Die Molrefraktionen von Pyrrol, Pyrazol, Imidazol und 4(5)Methylimidazol wurden nachgemessen und in Übereinstimmung mit den Werten von Auwers gefunden. Die Molrefraktion von 1·3·4-Triazol wurde neu gemessen. - Es zeigte sich, daß die Löslichkeiten aller untersuchten Verbindungen in verschiedenen Lösungsmitteln eine starke Temperaturabhängigkeit aufwiesen.

Tabellen

1a) Pyrazol in Benzol (Gefrierpunktsmessung)

Einwage 16,9704 g Benzol.

Pyrazol	Konzentrat. f_2	Konzentrat. Mol/1000 g	Schmp.	M
			5,285	
0,0300	0,00202	0,026	5,180	84,25
0,0881	0,00592	0,077	5,040	106,00
0,1549	0,01036	0,134	4,910	122,00
0,2242	0,01493	0,195	4,778	130,90
0,2732	0,01813	0,237	4,695	136,50
0,3232	0,02138	0,280	4,610	141,10
0,3638	0,02400	0,315	4,540	141,00
0,4294	0,02821	0,373	4,431	148,00
0,4894	0,03210	0,425	4,340	153,00

1 b)

Einwage 16,9538 g Benzol.

Pyrazol	Konzentrat. Mol/1000 g	Schmp.	M
		5,285	
0,0153	0,0101	4,220	69,50
0,0637	0,0422	5,086	94,50
0,0995	0,1081	4,880	119,00
0,2188	0,1450	4,780	128,00
0,4188	0,3640	4,450	148,10
0,6704	0,5825	4,071	163,00

1 c) Pyrazol in Benzol (Gefrierpunktsmessung)

Einwage 16,8662 g Benzol.

		5,297	
0,0064	0,0056	5,268	65,6
0,0199	0,0174	5,228	85,7
0,0993	0,0865	5,021	106,6
0,1790	0,1560	4,860	121,2
0,1918	0,1670	4,834	122,8
0,2522	0,2200	4,731	132,2

2 a) Pyrazol in Cyclohexan(Gefrierpunktsmessung)

Einwage 14,631 g Cyclohexan.

Pyrazol	Konzentrat. f_2	Konzentrat. Mol/100 g	Schmp.	M
			6,110	
0,0144	0,00121	0,0145	5,971	142,0
0,0240	0,00202	0,0241	5,905	160,0
0,0373	0,003137	0,0375	5,800	164,2
0,0472	0,00397	0,0475	5,730	169,5

2 b)

Einwage 14,7633 g Cyclohexan.

			5,790	
0,0073	0,00061	0,00727	5,717	135,5
0,0185	0,00154	0,01843	5,620	147,5
0,0365	0,00304	0,03630	5,490	164,9
0,0541	0,00450	0,05390	5,365	172,7

3 a) Pyrazol in Wasser (Gefrierpunktsmessung)

Einwage 18,5661 g Wasser.

Pyrazol	Konzentrat. Mol/1000 g	Schmp.	M.
		5,050	
0,0349	0,0274	4,984	52,7
0,0623	0,0491	4,941	56,2
0,0896	0,0706	4,900	59,5
0,1424	0,1120	4,821	62,2
0,1649	0,1298	4,790	63,5
0,2026	0,1595	4,730	63,2
0,2703	0,2130	4,630	64,3

3 b)

Einwage 19,2951 g Wasser.

		5,043	
0,5128	0,391	4,322	68,15
1,0309	0,787	3,663	71,60
1,4918	1,140	3,130	74,80
1,7944	1,370	2,815	77,10
2,0732	1,580	2,523	78,60

4 a) Dichte von geschmolzenem Pyrazol.

t	d	d (Kontrolle)
70°	1,026	1,026
80°	1,020	1,019
90°	1,011	1,011

4 b) Brechung von geschmolzenem Pyrazol.

t	n α	n β	n_D	Kontrolle n α	Kontrolle n β	Kontrolle n_D
70°	1,47595	1,48980	1,47974	1,47568	1,48890	1,47954
80°	1,47197	1,48506	1,47596	1,47209	1,48486	1,47516
90°	1,46689	1,47981	--	1,46818	1,48110	1,47156
99°	1,46395	1,47652	1,46755	1,46485	1,47770	1,46822

5 a) Pyrazol geschmolzen (Dipolmessung)

t	ε	d	P_∞	$\mu \cdot 10^{18}$
70°	18,0	1,026	56,33	1,440
80°	17,0	1,019	56,18	1,459
90°	15,9	1,011	55,98	1,474
99°	15,1	1,004	55,85	1,490

5 b) Pyrazol geschmolzen (Dipolmessung)

70°	18,7	1,026	56,66	1,447
80°	17,7	1,019	56,56	1,466
90°	16,7	1,011	56,47	1,485
99°	15,3	1,004	55,99	1,493

6 a) Imidazol in Benzol (Siedepunktsmessung)

(Einwage 208 g Benzol)

Imidazol	f_2	t Flüssigkeit	t Dampf	Riechе	p Luft	M	M/1000 gr
--	--	1,635	0,930	1,565	754,7	--	--
0,731	0,00401	1,733	0,968	1,565	754,7	93,7	0,0516
2,103	0,01146	1,816	0,985	1,553	754,4	137	0,1485
3,559	0,01925	1,860	0,995	1,553	754,4	189	0,251
5,029	0,02696	1,890	0,990	1,550	754,3	234	0,356
8,107	0,04279	1,928	0,990	1,545	754,3	325	0,575

6 b) (Einwage 202 g Benzol, über P_2O_5 dest.)

Imidazol	f_2	t Flüssigkeit	t Dampf	Riche	p Luft	M	M/1000 gr
--	--	1,610	0,905	1,532	754,0	--	
1,278	0,00717	1,760	0,959	1,538	754,1	114	0,0926
2,456	0,01372	1,825	0,981	1,547	754,2	158	0,177
3,626	0,02008	1,867	0,984	1,554	754,4	199	0,263
4,779	0,02629	1,891	0,998	1,554	754,4	238	0,346
7,361	0,03993	1,941	1,002	1,554	754.4	307	0,534

6 c) Imidazol in Naphtalin (Gefrierpunktsmessung)

(Einwage 16,95 g Naphtalin)

Imidazol	Konzentrat. f_2	Konzentrat. Mol/1000 g	Schmp.	M
			4,028	
0,1582	0,01726	0,1372	3,413	105
0,2537	0,02738	0,220	3,265	135
0,4777	0,05037	0,415	3,015	192
0,7557	0,07739	0,657	2,865	264

6 d) Imidazol in Naphtalin (Gefierpunktsmessung)

Einwage 18,06 g (Schmp. 79,9°)

			4,065	
0,2357	0,02594	0,208	3,322	131
0,5422	0,05345	0,442	3,022	199
0,7914	0,07615	0,645	2,870	253
1,0830	0,10140	0,882	2,705	305

7 a) Imidazol in Dioxan (Gefrierpunktsmessung)

Einwage 18,94 g Dioxan.

			5,135	
0,1335	0,0090	0,1037	4,748	83
0,2545	0,0171	0,1975	4,533	104
0,4540	0,0301	0,352	4,315	136
0,7690	0,0499	0,596	4,090	181
1,1635	0,0737	0,904	3,870	226

7 b) Imidazol in Dioxan (Gefrierpunktsmessung)

Einwage 23,65 g Dioxan (Schmp. 11,6°)

Imidazol	Konzentrat. f_2	Konzentrat. Mol/1000 g	Schmp.	M
			5,165	
0,1378	0,0075	0,086	4,829	80,7
0,3967	0,0212	0,247	4,468	112
0,7155	0,0377	0,445	4,237	152
1,1001	0,0567	0,683	4,040	193
1,7531	0,0875	1,090	3,760	246

8 a) Imidazol in Dioxan (Siedepunktsmessung).

Einwage 252,57 g Dioxan.

Imi= dazol	f_2	t Flüs=sigkeit	Mol/ 1000 gr	t Dampf	Rie= che	p Luft	M
-	-	1,328	- -	0,635	3,682	758,6	-
0,8154	0,00416	1,471	0,0473	0,694	3,692	758,6	76,0
2,7806	0,01404	1,781	0,162	0,955	3,719	758,7	82,8
4,9500	0,02473	2,065	0,288	1,000	3,752	759,0	92,0
8,1100	0,03989	2,403	0,471	1,030	3,812	759,2	105,0

8 b) Einwage 257,05 g Dioxan.

-	-	1,425		0,43	3,189	751,0	-
1,0870	0,00544	1,620	0,0682	0,50	3,230	751,2	85,4
3,0125	0,01494	1,910	0,172	0,74	3,235	751,4	83,4
5,4631	0,02676	2,210	0,312	2,00	3,255	751,4	92,4
8,1543	0,03942	2,510	0,465	-	3,280	-	99,7

9 a) Imidazol in Wasser (Gefrierpunktsmessung)

Einwage 18,9919 g Wasser.

Imidazol	Konzentration Mol/1000 g	Schmelzpkt.	M
		5,05	
0,0350	0,0272	5,00	68,1
0,0660	0,0512	4,955	67,8
0,0956	0,0741	4,910	66,6
0,1280	0,0992	4,865	67,4
0,2974	0,2300	4,630	69,0
0,5574	0,4310	4,262	69,0

9 b) Imidazol in Wasser (Gefrierpunktsmessung)

Einwage 19,1305 g Wasser.

Imidazol	Konzentration Mol/1000 g	Schmelzpkt.	M
		5,030°	
0,0372	0,0286	4,970	60,0
0,1432	0,110	4,810	62,0
0,2998	0,232	4,585	65,1
1,0038	0,723	3,656	70,6
1,5056	1,157	3,080	74,6
2,0056	1,542	2,542	77,9

10) Imidazol geschmolzen (Brechung)

Messung von A u w e r s:

t	d_4^t	n_α^t	n_{He}^t	n_β^t	M_D
100,9	1,0303	1,47625	1,48006	1,48980	18,77
Eigene Messung:			n_D		
95	1,036	1,48075	1,48428	1,49442	18,755

11) Imidazol in Benzol (Dipolmessung)

t	Imidazol	Benzol	f_2	d	ε	P_2	$\mu \cdot 10^{18}$
60°	1,762	84,27	0,02342	0,853	3,79	774	6,28
60	"	"	"	0,842	3,63	738	6,20
70	"	"	"	0,831	3,44	689	6,16
50°	2,6535	83,91	0,0350	0,854	4,92	742	6,15
60	"	"	"	0,844	4,68	718	6,14
70	"	"	"	0,834	4,49	701	6,15

12) Imidazol in Naphtalin (Dipolmessung)

t	Imidazol	Naphtalin	f_2	d	ε	P_2	$\mu \cdot 10^{18}$
97°	0,251	18,648	0,02469	0,968	3,09	564	5,7

13) Imidazol in Dioxan (Dipolmessung)

t	Imi=dazol	Dioxan	f_2	d	ε	P_2	$\mu \cdot 10^{18}$
20°	0,217	23,983	0,1158	1,034	2,59	452	4,51
20	0,360	25,255	0,0181	1,035	2,91	493	4,75
20	0,607	26,363	0,0289	1,036	3,61	536	4,95
20	0,585	14,740	0,0488	1,036	5,22	529	4,92
96	0,405	15,178	0,0334	0,953	2,98	383	4,65
20	1,036	34,720	0,0372	1,036	4,24	543	4,97
50	"	"	"	1,004	3,63	457	4,78
90	"	"	"	0,960	3,14	370	4,54
20	1,210	34,8401	0,0430	1,036	4,69	534	4,94
50	"	"	"	1,004	3,96	457	4,78
90	"	"	"	0,956	3,92	390	4,66

14 a) 4(5)-Methyl-imidazol (geschmolzen)Brechung)

t	d_4^t	n_{α}^t	n_{β}^t	n_{He}^t	M_D
18°	1,036	1,50115	1,51499	1,50572	23,518
50	1,016	1,48922	1,50284	1,49298	23,459
60	1,009	1,48627	1,49982	1,48994	23,500
70	1,002	1,48227	1,49538	1,48553	23,498

14 b) Messung von A u w e r s

14,3°	1,0416	1,50367	1,51750	1,50774	23,48

15) 4(5)-Methyl-imidazol in Benzol(Dipolmessung)

t	Methyl-imida-zol	Benzol	f_2	d	ε	P_2	$\mu \cdot 10^{18}$
20°	1,823	83,057	0,0204	0,881	4,14	971	6,7
50	1,823	83,057	0,0204	0,850	3,60	818	6,5
70	"	"	"	0,829	3,28	719	6,2
20	2,205	65,260	0,03114	0,885	5,52	896	6,3
50	"	"	"	0,853	4,70	802	6,4
70	"	"	"	0,831	4,15	722	6,2
20	2,995	78,963	0,0348	0,883	5,80	845	6,2

16) 4(5)-Methyl-imidazol in Dioxan(Dipolmessung)

t	Methyl-imidazol	Dioxan	f_2	d	ε	P_2	$\mu \cdot 10^{18}$
20°	0,5553	19,015	0,03038	1,034	3,82	574	5,1

17) 4(5)-Methyl-imidazol in Tetrachlorkohlenstoff (Dipolmessung)

t	Methyl-imidazol	Tetrachlorkohlenstoff	f_2	d	ε	P_2	$\mu \cdot 10^{18}$
18°	0,2133	23,157	0,01697	1,585	3,11	721	5,7
18	0,2690	23,497	0,02100	1,583	3,44	749	5,9

18 a) Molrefraktion des 1·3·4-Triazols (Melrefraktion des Wassers)

t	d	n_{He}	M Wasser
20°	0,99823	1,3331	3,71

Lösung Triazol in Wasser

t	Triazol	Wasser	f_2	d	n_{He}	M Triazol
20°	0,988	9,429	0,0266	1,019	1,34673	16,66
20°	0,879	9,572	0,0238	1,016	1,34521	16,75

18 b) Molrefraktion des 1·3·4-Triazols (Molrefraktion des Chinolins).

t	d	n_{He}	M Chinolin
25°	1,0895	1,62478	41,85

Lösung Triazol in Chinolin

t	Triazol	Chinolin	f_2	d	n_{He}	M Triazol
20°	0,991	10,284	0,1526	1,105	1,61677	16,31
20°	0,787	10,144	0,1267	1,103	1,61892	16,19

Für die Berechnung des Dipolmomentes wurde der Wert M = 16,5 eingesetzt

19) 1·3·4-Triazol in Dioxan(Dipolmessung)

t	Triazol	Dioxan	f_2	d	ε	P_2	$\mu \cdot 10^{18}$
20°	0,259	22,075	0,0147	1,035	2,44	228,7	3,16
20°	0,467	24,080	0,0241	1,037	2,63	242,9	3,28
20	1,023	25,160	0,0439	1,041	3,16	238,7	3,24
96	0,595	14,569	0,4952	0,956	2,73	187,0	3,47
50	1,117	15,158	0,0859	1,016	3,69	207,8	3,16

20) 1·3·4-Triazol in Dioxan (Siedeversuch)

Einwage 4,16 g Dioxan.

Triazol	Siedepunkt	Luftdruck	f_2	M
-	2,420	754,8	-	-
0,0390	2,810	"	0,012	75
0,0842	3,215	"	0,025	80
0,1452	3,743	"	0,043	83
0,2197	4,300	"	0,063	88

Löslichkeitsmessungen

21 a) Pyrazol in Benzol.

Stoff	Konzentrat. g/Liter	Konzentrat. Mol/1000 g	Temp.
Pyrazol	Lösungsmittelmenge:		16,0394 g
1,0292	56,25	0,941	8,4
1,4518	79,50	1,332	13,8
1,9788	108,30	1,815	18,6
2,5108	137,50	2,300	22,0
3,0149	165,00	2,760	24,8
3,5207	193,00	3,230	26,7
5,5727	305,00	5,120	32,8
7,5961	416,00	6,980	36,7

21 b) Pyrazol in Benzol.

Stoff	Konzentrat. g/Liter	Konzentrat. Mol/1000 g	Temp.
Pyrazol	Lösungsmittelmenge:		2,665 g
0,0962	31,65	0,531	5,2
0,3070	101	1,69	18,1
0,7426	244	4,09	28,3
1,3326	440	7,34	36,8
1,8510	610	10,20	41,0
2,2670	748	12,50	43,0
3,0406	1000	16,80	46,5

22 a) Pyrazol in Wasser

Pyrazol	Konzentrat. g/Liter	Konzentrat. Mol/1000 g	Temp.
	Lösungsmittelmenge:		2,455 g
0,4638	189	2,79	9,6
0,6996	296	4,20	14,7
1,2024	492	7,24	19,2
2,2494	900	13,50	22,8
3,2278	1318	19,40	24,8

22 b) Pyrazol in Wasser

Pyrazol	Konzentrat. g/Liter	Konzentrat. Mol/1000 g	Temp.
	Lösungsmittelmenge:		2,5760 g
0,7524	293	4,3	15
1,7634	685	10,07	21,3

23) Pyrazol in Cyclohexan

Pyrazol	Konzentrat. g/Liter	Konzentrat. Mol/1000 g	Temp.
	Lösungsmittelmenge:		1,6884 g
0,0616	32,1	0,537	31,8
0,1700	88,5	0,945	45,0
0,2816	129,7	2,45	51,0
0,3864	201,0	3,37	53,0
0,6724	350,0	5,86	56,2

24 a) Imidazol in Benzol

Imidazol	Konzentrat. g/Liter	Konzentrat. Mol/1000 g	Temp.
	Lösungsmittelmenge:	2,600 g	
0,0857	29	0,486	42,2
0,2113	71	1,195	44,8
0,4201	142	2,38	47,8
0,9509	322	5,38	51,8
1,6365	553	9,26	56,2

24 b) Imidazol in Benzol

Imidazol	Konzentrat. g/Liter	Konzentrat. Mol/1000 g	Temp.
	Lösungsmittelmenge:	2,1143 g	
0,0370	15,4	0,258	41,0
0,1342	55,9	0,935	45,0
0,6634	276	4,630	51,2

24 c) Imidazol in Benzol

Imidazol	Konzentrat. f2	Konzentrat. Mol/1000 g	Temp.
	Lösungsmittelmenge:	17,902 g	
0,2324	0,01464	0,1980	36,67
0,8374	0,05089	0,6875	42,80
1,8558	0,01062	1,524	45,65
3,6567	0,18988	3,002	49,00
5,9743	0,2768	4,904	51,90
8,2467	0,3455	6,771	52,85
11,2017	0,4178	9,196	56,20

25 a) Imidazol in Dioxan

Imidazol	Konzentrat. Mol/1000 g	Temperatur
	Lösungsmittelmenge:	5,7570 g
2,026	5,171	23,0
3,704	9,455	38,0
5,562	14,20	46,8
7,562	19,30	55,8

25 b) Imidazol in Dioxan

Imidazol	Konzentrat.Mol/1000 g	Temperatur
	Lösungsmittelmenge:	7,0377 g
1,7336	3,620	14,7
2,0563	4,293	17,9
2,3760	4,961	21,9
3,5796	7,475	32,7
5,0240	1,049	39,4

Herr Professor Dr. W. H ü c k e l ist mir ein verständnisvoller Lehrer gewesen. Er hat sich immer bemüht, mich auch über die Grenzen der Arbeit hinaus mit seinem Forschungsgebiet vertraut zu machen. Ich bin ihm daher zu besonderem Dank verpflichtet.

L e b e n s l a u f .

Ich, Joachim D a t o w wurde am 27. Juli 1913 in Thorn als Sohn des Telegraphendirektors Fritz Datow geboren. Vom 6.Lebensjahre ab besuchte ich die Grundschule in Thorn und später in Elbing. Ostern 1931 bestand ich die Reifeprüfung an der Wilhelms - Oberrealschule in Liegnitz mit dem Zeugnis "gut".

Von Ostern 1931 an studierte ich an der Technischen Hochschule Breslau Chemie. Mein Diplom-Vorexamen legte ich im Mai 1934 mit "sehr gut" ab. Meinem Interesse für theoretische Chemie folgend wandte ich mich alsdann an Herrn Professor Dr. H ü c k e l um unter seiner Leitung eine Diplomarbeit über "Molekulargewichtsbestimmungen an Pyrazol und Imidazol" anzufertigen. Die Diplom-Hauptprüfung bestand ich im Frühjahr 1937 mit Auszeichnung.

Anschließend begann ich vorliegende Doktorarbeit, die sich auf der Diplomarbeit aufbaute. Gleichzeitig war ich als Vorlesungs-Assistent am Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Breslau bis 30. 9. 37 und vom 1. 10. 37 an in der gleichen Stellung am Chemischen Institut der Universität tätig.

Zeichenerklärung

zu den Kurven.

∘ Imidazol in Benzol (Siedepunktsmessung und Löslichkeit)

\+ " " Naphtalin (Gefrierpunktsmessung)

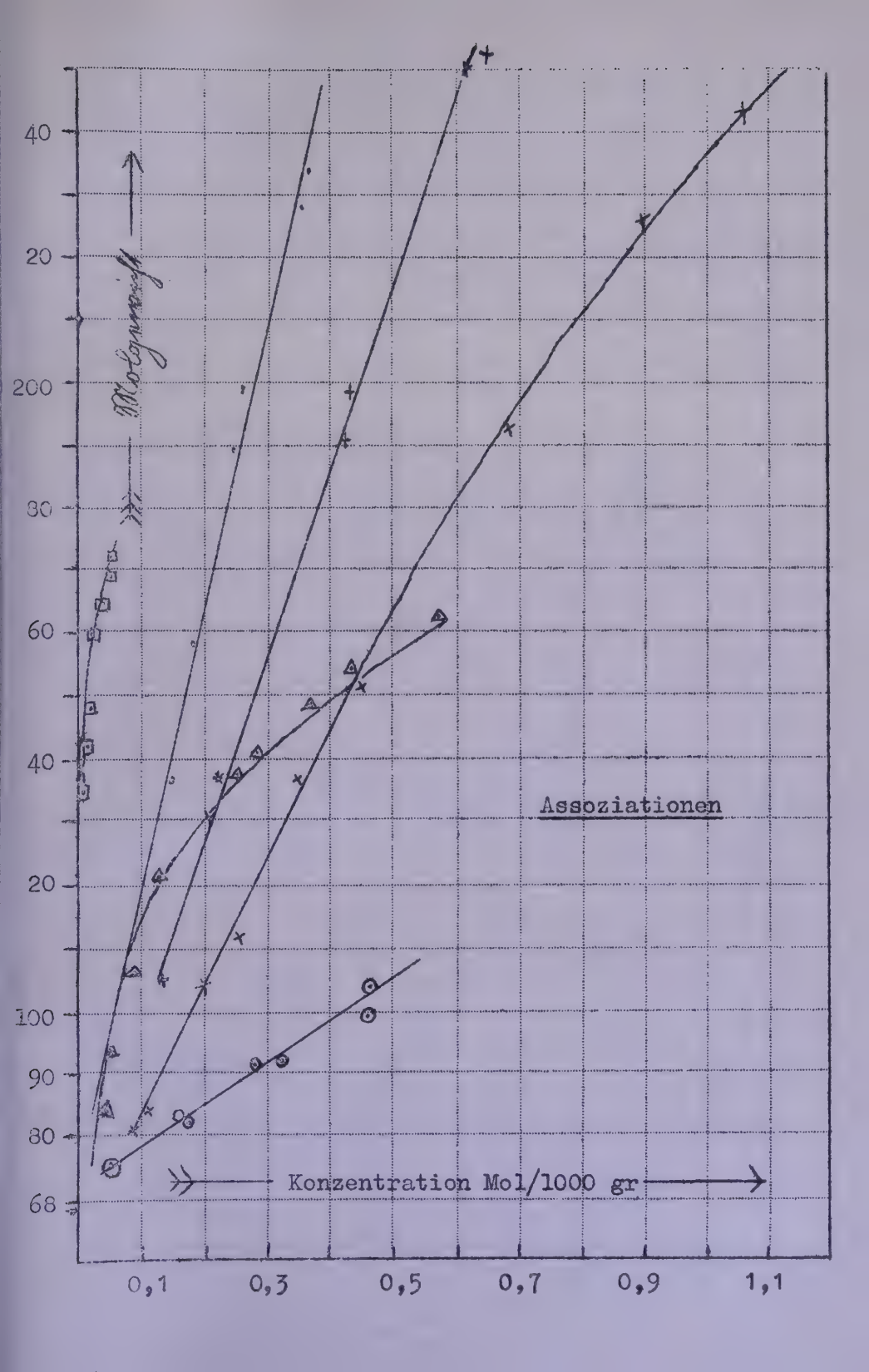
× " " Dioxan (Gefrierpunktsmessung)

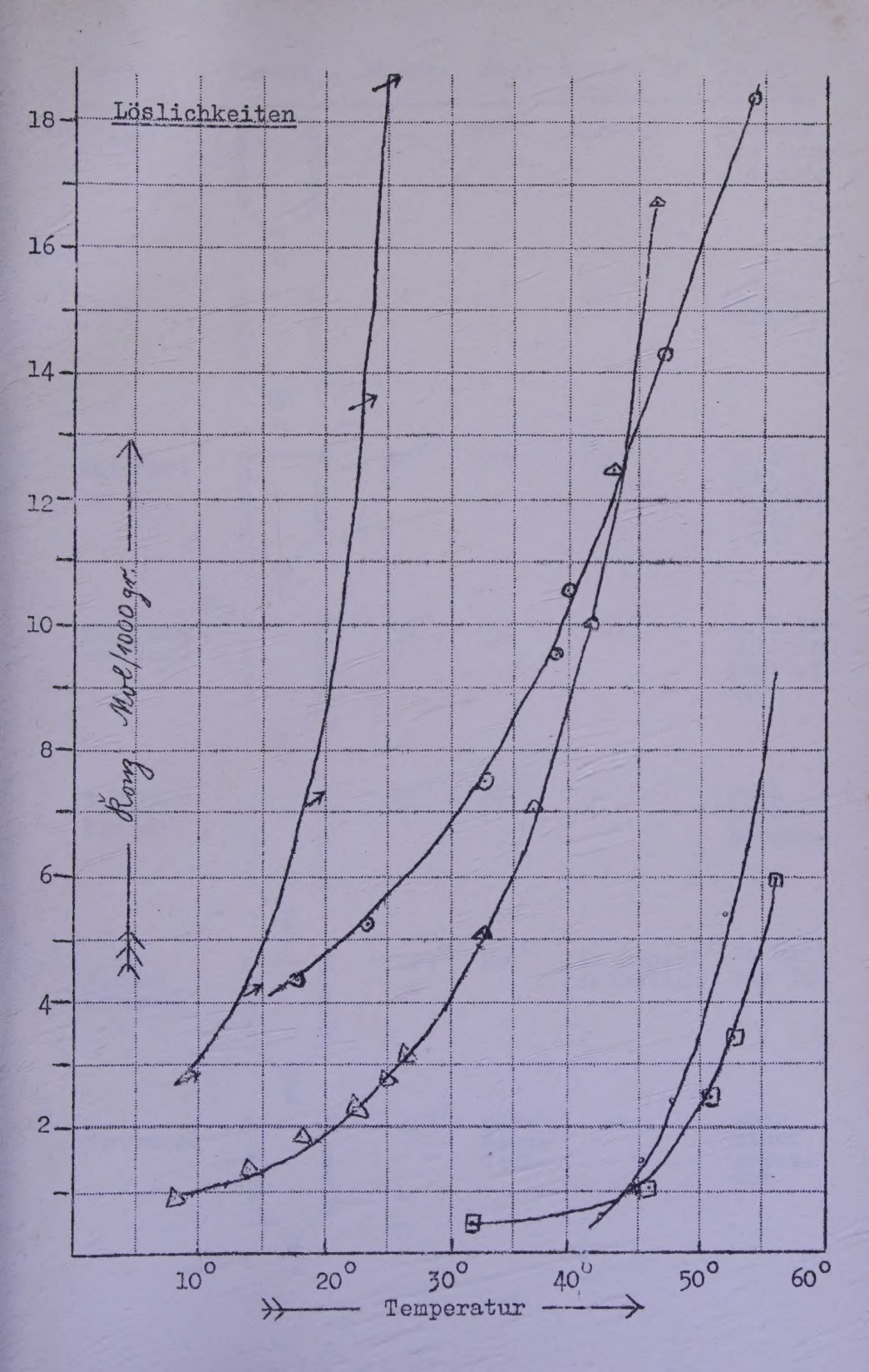
⊙ " " Dioxan (Siedepunktsmessung und Löslichkeit)

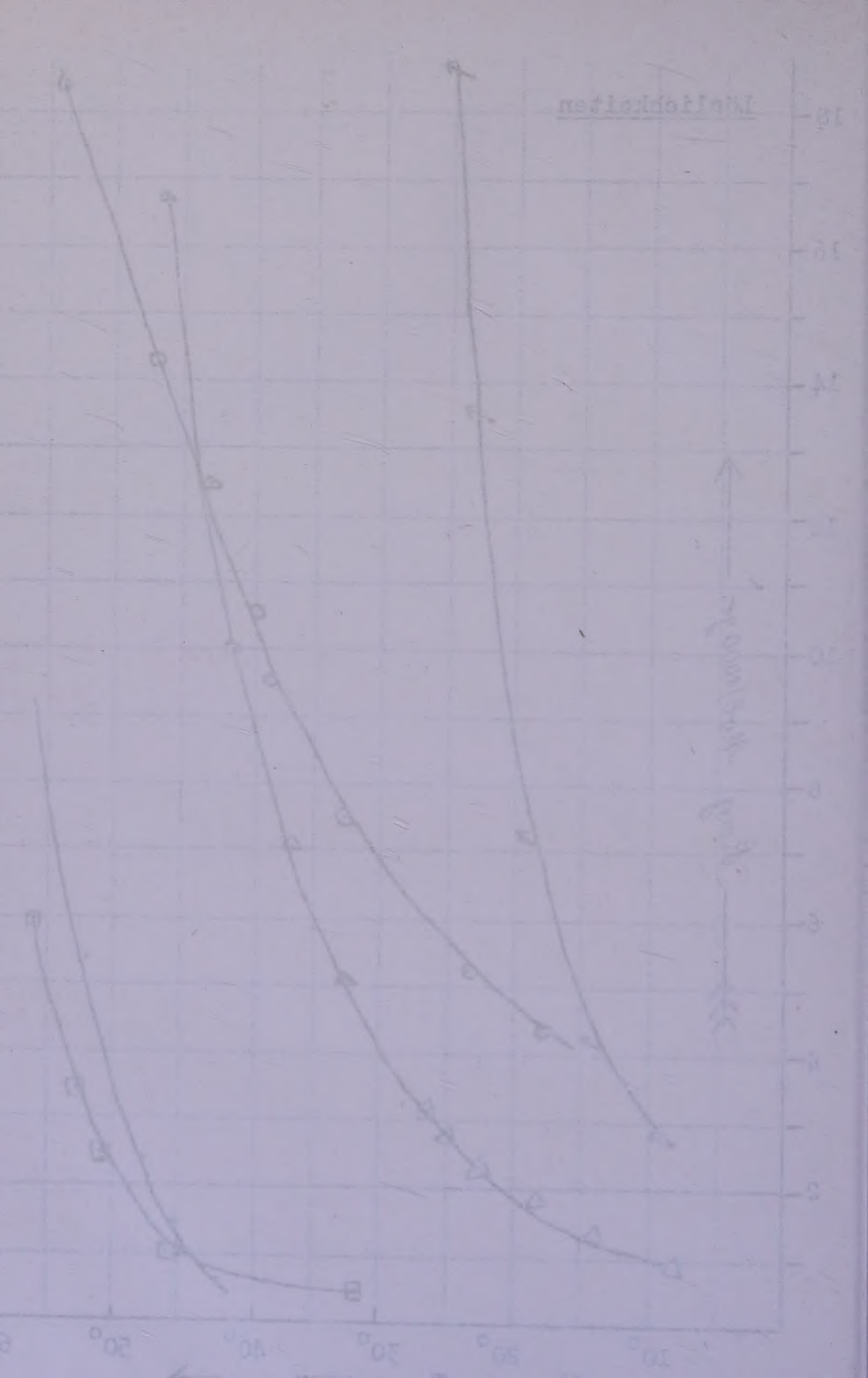
△ Pyrazol in Benzol (Gefrierpunktsmessung und Löslichkeit)

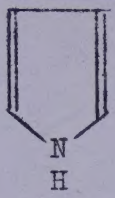
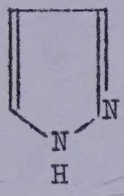
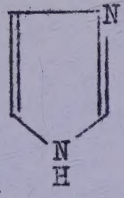
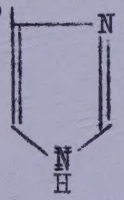
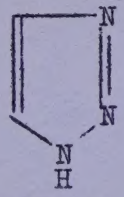
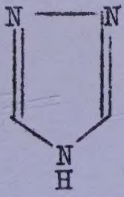
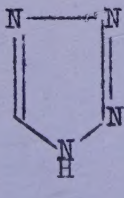
⊡ " " Cyklohexan (Gefrierpunktsmessung und Löslichkeit)

↗ " " Wasser (Löslichkeit)


40
20
200
80
60
40
20
100
90
80
68
Assoziationen
Konzentration Mol/1000 gr
0,1
0,3
0,5
0,7
0,9
1,1


Löslichkeiten
18
16
14
12
10
8
6
4
2
Kryo. Mol/1000 gr.
10°
20°
30°
40°
50°
60°
Temperatur



Stoff	Formel	Schmp.	Sdp.	Moment in Benzol	Bemerkungen
Pyrrol		-	130°	2,2-1,7	Konzentrationsabhängig
Pyrazol		70°	187°	1,7	in Dioxan 2,2
Imidazol		90°	255	6,2	in Dioxan 4,7 in Naphtalin 5,7
4(5)Methylimidazol		56°	263	6,3	in Tetrachlorkohlenstoff 5,8
1,2,3-Triazol		23°	204°	-	noch nicht gemessen
1,3,4-Triazol		121°	260°	in Benzol unlöslich	in Dioxan 3,2
Tetrazol		156°	zersetzlich	-	noch nicht gemessen